

**PREPARATION OF MICROPOROUS POLYMER MEMBRANE**

**Patent number:** JP55106243  
**Publication date:** 1980-08-14  
**Inventor:** KAMIBAYASHI MASAHIRO; others: 02  
**Applicant:** NITTO ELECTRIC IND CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C08J9/28  
- **european:**  
**Application number:** JP19790013675 19790207  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP55106243**

**PURPOSE:** To obtain a title polymer membrane useful as a filter membrane or the like having a large amount of interconnected pores and uniform micropore distribution by a method wherein two kinds of polymers are dissolved in a common solvent to form an uniform solution and, after a sheet-like membrane is formed from this solution, said film is extracted by a solvent capable of dissolving one polymer only.

**CONSTITUTION:** Two kinds of polymer A and B are dissolved in a common solvent to form an uniform solution and a solvent which is a poor solvent for a polymer A and a good solvent for a polymer B is added to an extent not coagulating the polymer A to prepare an uniform solution. Subsequently, after this solution is cast to form a sheet-like membrane, the obtained membrane is immersed in a liquid which is a poor solvent for the polymer A and a good solvent for the polymer B to form micropores in the membrane by coagulating the polymer A and, at the same time, extracting the polymer B and an objective microporous polymer membrane is obtained. This membrane is useful as a filter membrane as well as a membrane for an electric cell or electrolysis, an air filter, a dialysis membrane and a microporous membrane for electrophoresis.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—106243

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 J 9/28識別記号  
1 0 1庁内整理番号  
7365—4F

⑬ 公開 昭和55年(1980)8月14日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 5 頁)

## ⑭ 微孔性重合体膜の製造方法

茨木市下穂積1丁目1番2号日  
東電気工業株式会社内

⑮ 特 願 昭54—13675

⑯ 発 明 者 落海司

⑰ 出 願 昭54(1979)2月7日

茨木市下穂積1丁目1番2号日

⑱ 発 明 者 上林政博

東電気工業株式会社内

茨木市下穂積1丁目1番2号日

⑲ 出 願 人 日東電気工業株式会社

東電気工業株式会社内

茨木市下穂積1丁目1番2号

⑳ 発 明 者 一瀬尚

2

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

微孔性重合体膜の製造法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 流延可能な重合体 A と、該重合体と共通な溶媒を有し、かつ該重合体の貧溶媒によく溶解する重合体 B との両者を、上記共通溶媒に溶解して均一な溶液とし、更に該溶液中に、重合体 A の貧溶媒で、重合体 B の良溶媒である溶媒を重合体 A が凝集しない程度添加して、均一な溶液を製調し、次いでこの溶液を流延してシート状に製膜した後、上記重合体 A の貧溶媒で、重合体 B の良溶媒である液体中に浸漬し、重合体 A の凝固を行なうと同時に、重合体 B を抽出することにより、膜に微孔を生成させることを特徴とする微孔性重合体膜の製造法

- (2) 重合体 A が疎水性の高分子重合体である特許請求の範囲第(1)項記載の微孔性重合体膜の製造方法。

- (3) 疎水性の高分子重合体がポリスルホンおよびポリエーテルスルホンである特許請求の範囲第(2)項記載の微孔性重合体膜の製造法。

- (4) 重合体 B が水溶性高分子である特許請求の範囲第(1)項記載の微孔性重合体膜の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、微孔性重合体膜の製造法に関するものである。更に詳しくは、重合体 A およびその溶媒を主成分とする重合体溶液に、第3成分として、該重合体 A と共通溶媒を有し、且つ該重合体 A の貧溶媒にもよく溶解する重合体 B を添加し、均一な溶液とする。更に該溶液中に、第4成分として、該重合体 A の貧溶媒で該重合体 B の良溶媒である溶媒を重合体 A が凝集しない程度添加し製調し、次いでシート状に製膜後、重合体 A および重合体 B、溶媒、貧溶媒の組み合わせで出来た微孔中の重合体 A 中に含まれる重合体 B を除去して該微孔中に更に細かく微細孔を形成せしめると同時に貧溶媒を添加することによって多孔性および表面の開孔性をも改良せ

しめることを特徴とするものである。

従来微孔性膜の製造は、良溶媒と貧溶媒の混合溶媒に重合体を溶解し、この混合溶液を流延、乾燥して微孔を生成させる方法が最も一般的に行なわれている。(以下「流延法」と呼ぶ。)

この流延法は、近年各種の膜素材に応用され、例えば、代表的なセルロースエステル誘導体を初めとして、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリスチレンなどのビニル重合体、ポリアミド、ポリエステルなどの重縮合体などの重合体にこの方法が用いられている。

しかしながらこの方法の場合、乾燥温度等の製造条件により、生成した微細孔は必ずしも貫通しているとは限らず、特に急速乾燥した場合には独立気泡になるものも多く、濾過膜などの用途には、濾過抵抗が大きい欠点を有している。

流延法とは別に充填物抽出法がある。これは合成樹脂中に無機物、有機物あるいは発泡剤などを混合させ、溶媒などにより抽出したり脱泡したりして一定の孔径を有する微多孔性膜を製

造する方法である。この方法によれば充填した物質の大きさが孔径を決定するので充填物の樹脂中での、凝集・分散状態を自由にコントロールすることが良好な透過膜を有する膜の製造に欠くことの出来ない条件である。特に微細孔をもつ膜を製造するには、充填物の微分散が可能な系の選択が必要である。しかも充填した物の抽出除去を完全に行なわないと良好な透過性を有する貫通孔は形成されにくい。

この方法の例としては、合成樹脂を可塑剤と澱粉とで練り込み、その後澱粉を除去する方法、また合成樹脂中に炭酸カルシウム等の無機物を練り込み後、無機物を除去する方法などがあげられるが、これらの方法の場合、特に膜厚が厚いものは合成樹脂内部に充填物が残存するという問題、また充填物を練り込み分散さすため、分散状態により不均一な、細孔分布の広い膜になるという問題があり、濾過膜として利用可能な精密な膜は得にくかった。

本発明は、このような欠点を是正し、貫通微

## 5

孔を多く有し、均一な細孔分布を有し、多孔度が大なる微孔膜を提供するものである。即ち、流延可能な重合体Aと、該重合体と共通な溶媒を有し、かつ該重合体の貧溶媒によく溶解する重合体Bとの両者を、上記共通溶媒に溶解して均一な溶液(製膜素液)とし、更に該溶液中に重合体Aの貧溶媒で、重合体Bの良溶媒である溶媒(以下溶媒Aという)を重合体Aが凝集しない程度添加して、均一な溶液(製膜液)を製調し、次いでこの溶液を流延してシート状に製膜した後、上記重合体Aの貧溶媒で、重合体Bの良溶媒である液体(浸漬溶媒)中に浸漬し、重合体Aの凝固を行なうと同時に、重合体Bを抽出することにより、膜に微孔を生成させることを特徴とする微孔性重合体膜の製造法である。

本発明の上記重合体Aとしては、例えば、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリアミド、アクリル樹脂、フッ素樹脂、などがあり、重合体Bと

## 6

しては、例えば、ポリアルキレングリコール、アクリレングリコール共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピリジン、ポリアクリル酸などを挙げることができ、これらを<sup>単独もしくは</sup>適宜組み合わせて使用することができる。また上記共通な溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホランなど、また上記溶媒Aとしては、例えば水、アルコール類、有機酸などがあり、重合体Aおよび重合体Bの組合せに応じてこれらの中から適宜選択して使用することができる。

本発明において使用される重合体Aの分子量は通常10,000以上、好適には10,000~1,000,000とされ、重合体Bの分子量は通常200~2,000,000好ましくは100,000~1,000,000とされる。

上記において「流延可能な重合体A」とは、重合体Aより製膜素液を得たとき均一系になることを意味する。従って重合体Aは固体でもよい

ことは勿論である。

本発明において、分子量100,000以上の重合体Bを用いると製膜液の粘度が上昇し、重合体Aの製膜液中での量的割合を低下させても製膜可能となる。たとえば分子量100,000のポリエチレングリコールを用いた場合、ポリスルホンの製膜液中での量的割合を7重量%としても製膜可能となり、分子量1,000,000のポリエチレングリコールを用いた場合、ポリスルホンの製膜液中での量的割合を5重量%としても製膜可能となる。

そして製膜液中での重合体Aの使用割合を低下できれば、得られる膜の空孔率、開孔性が上昇し、透水性が良好となる。

また上記において“共通な溶媒”とは、重合体AおよびB共に溶解しうる溶媒を意味している。さらに本発明において浸漬溶媒としては、重合体Aに貧溶媒で重合体Bには良溶媒で且つ浸漬工程前までに使用した溶媒類と相溶性を有するものが好ましく使用される。

9

以下本発明を重合体Aとして、ポリスルホン（以下PSと記す。）を、重合体Bとしてポリエチレングリコール（以下PEGと記す。）を使用する場合について本発明の一例を説明するが、この説明は本願発明の技術思想のすべてに適用できる。

まず第1に、PSとPEGを共通溶媒に均一に溶解するためPS中にPEGが比較的ミクロに均一に分散する。このことはPEG抽出後に生成した微細孔が均一になるための必須条件で、本発明の最も基本となる重要な点である。

第2にPSの貧溶媒で、PEGの良溶媒である溶媒をPSが凝固しない程度添加していることである。このことにより溶液としては安定であるが、PSの溶解性は低下し、ミクロ相分離を起こしやすい状態となる。従って流延後凝固した場合、PSの凝固速度は、大幅に増大する。このことは、PS膜のマトリックス構造が早く固定され、凝固時に起こる膜の収縮が少ないことを意味する。即ち多孔度を更に高くすることができる。一般

浸漬溶媒としては通常、水、アルコール等が用いられる。

本発明において製膜液の濃度、即ち

$$\frac{\text{重合体A} + \text{重合体B}}{\text{重合体A} + \text{重合体B} + \text{溶媒}} \times 100$$

は通常5～60重量%、好ましくは10～40重量%とされる。

また製膜溶液中への溶媒Aの添加量は、上記した如く重合体Aが凝集しない程度加えるのであるが通常下記する量が添加される。

即ち、製膜溶液に該溶液を攪拌下溶媒Aを徐々に添加して行ったとき、系が均一系を保ちうる、溶媒Aの添加限界量（添加限界量以上に加えると系が白濁現象を呈して凝集が起り不均一系となる）が存在するが、本発明において製膜溶液中への溶媒Aの添加量は、通常この添加限界量の1/5量以上添加限界量まで、好ましくは1/2量以上添加限界量までとされる。

本発明において得られる重合体膜の膜厚は、通常30μm～300μm程度である。

10

的に疎水性高分子膜の場合、凝固が遅いと、非常に緻密な構造をもったスキン層が表面に出来やすく、開孔性も著しく低下する傾向がある。しかしながら本発明のように、該貧溶媒を添加することによって凝固速度を増大させると、比較的溶液での状態を保ったまま凝固が起こるため表面の開孔性をも上昇させることができる。

第3に、流延後すぐに凝固、PEG抽出を同時に行なうと、PEGの抽出が完全に行なえ、また凝固温度を変えることにより容易に孔径コントロールが出来る。凝固操作は通常流延後1分以内、好ましくは10秒以内のできるだけ早い時期に行なう。

余り時間をおきすぎると、得られる重合体膜にスキン層が形成せられるので好ましくない。

第4に、流延法および従来の充填物抽出法にみられた乾燥工程がないため、高沸点溶媒の使用が可能であり、キャスト温度、蒸発速度などの微孔への影響は、小さく、近年問題になっている溶剤公害の問題もかなり軽減することが可

能である。また乾燥法にみられる、膜表面の凝集しわもなく表面状態良好で、均一な孔径分布を持った微孔性膜を得ることができる。

最後にPEGは水溶性であるため、抽出液には、水を使用することが出来非常に安価に微孔性膜を作製することが可能である。

以上のとおり、本発明方法によつては、従来の充填物抽出法では得られなかった、高精度の微孔膜をつくるのが可能となり、流延法により製造される微孔膜に比して性能的に種々の利点を有し、また乾燥工程をなくし溶剤公害の問題もかなり軽減され、プロセス的にも簡略化され、簡単な方法で、工業的にも大量に生産することが可能となった。

用途に関しては、濾過膜のほか、電池および電解隔膜、エアフィルター、透析膜、電気泳動用微孔膜など、多岐にわたって使用可能である。

本発明に使用するPS、PEGの分子量は、特に限定されるものではないが好ましくは、PSの場

合、分子量10,000以上、PEGの場合100,000以上である。

PSとPEGとの混合割合は、溶媒を用いて十分溶解する範囲で、任意に変えることができるが、実用的な微孔膜を得るためには、PS/PEGの重量比が通常40/1~1/3、好ましくは15/1~1/2とされる。

用いる溶媒は、単独で使用する場合もあるが、種々組合わせることによつて微孔形成条件を変えることも可能であり、組合せに関しては特に限定されるものではない。

製膜液を流延した後、直ちに凝固浴に浸漬して、凝固を行なうと同時に、PEGおよび溶媒の抽出を行なうのが好ましいが、凝固浴の組成に関しては、水に限定されず、PEGの良溶媒、PSの貧溶媒で、PSおよびPEGの共通溶媒とよく混り合うものなら、全て使用可能である。また凝固浴の温度に関しては、特に限定はないが、好ましくは、80℃以下が良好である。PSの凝固は短時間で終了するが、PEGの抽出には、膜厚

によつても異なるが、PSの凝固時間に比べて長時間を要するので、この間凝固浴の更新をくり返し行なう事が好ましい。

本発明方法によつて得られる微孔膜は、機械的強度において、十分使用に耐えるものであるが、更に高い強度を要求される場合や、電池隔膜のように保液性が要求される場合には、不織布、或は、その他の繊維状物質などの補強材を使用することも可能である。

次に実施例によつて本発明の一例を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例に制約されるものではない。

なお実施例において、最大孔径は、バブルポイント法(ASTM-E128)に準拠して水系でバブルポイント圧を測定し、その圧と対応する孔径を算出した。平均孔径は気体透過法より算出し、空孔率は、膜の含水率より求めた。また、透過性能としては、純水の透過流速を求めた。得られた微孔膜を加圧式47mmφフィルターホルダ(バイオエンジニアリング社製)にセットし、

N<sub>2</sub>ガス圧1Kg/cm<sup>2</sup>で、単位面積、単位時間当りの、水の透過量を測定した。なお部とあるのは重量部数である。

#### 実施例1

PEG(分子量600)15部、N-メチルピロリドン(以下NMPと言う)72部の溶液中にPS10部を加え、完全に溶解させる。更にこの溶液中に水3部を添加する。得られた混合溶液を10cm×10cmのガラス板上に流延し、すぐ25℃の水中に浸漬して凝固を行なう。このまま一昼夜浸漬して、PEGを完全に抽出し、微孔膜を得た。得られた膜は、厚さ100μmであり、最大孔径1.2μm、平均孔径0.5μm、空孔率88.6%であった。またこの膜の透水速度は、10.0ml/cm<sup>2</sup>・minであった。

#### 実施例2

PEG(分子量600)15部、NMP67部の溶液中に、ポリエーテルスルホン(以下PE8という)10部を加え、完全に溶解させた後、更に水8部を添加する。以下実施例1と同様の方法で、

微孔膜を得た。得られた膜の特性は、膜厚 100  $\mu m$ 、最大孔径 1.1  $\mu m$ 、平均孔径 0.4  $\mu m$ 、空孔率 88.8%、透水速度 6.8 ml/cm<sup>2</sup>・min であった。

### 実施例 3 ~ 6

PS 微孔膜作製において用いる PEG の分子量の違いによる影響を検討した。製膜方法は実施例 1 に準じた。この結果を第 1 表にまとめた。

第 1 表

| 実施例 | PS<br>(部) | PEG     |     | 水<br>(部) | NMP<br>(部) | 膜厚<br>( $\mu m$ ) | 最大孔径<br>( $\mu m$ ) | 平均孔径<br>( $\mu m$ ) | 空孔率<br>(%) | 透水速度<br>(ml/cm <sup>2</sup> ・min) |
|-----|-----------|---------|-----|----------|------------|-------------------|---------------------|---------------------|------------|-----------------------------------|
|     |           | 分子量     | (部) |          |            |                   |                     |                     |            |                                   |
| 1   | 10        | 600     | 15  | 3        | 72         | 100               | 1.2                 | 0.5                 | 88.5       | 10.0                              |
| 3   | 10        | 6000    | 10  | 3        | 77         | 100               | 1.1                 | 0.4                 | 88.9       | 8.7                               |
| 4   | 10        | 20000   | 10  | 3        | 77         | 100               | 0.8                 | 0.3                 | 89.1       | 7.6                               |
| 5   | 10        | 100000  | 5   | 3        | 82         | 100               | 0.9                 | 0.3                 | 89.2       | 8.1                               |
| 6   | 7         | 1000000 | 2   | 3        | 88         | 100               | 1.5                 | 0.6                 | 93.5       | 13.6                              |

### 比較例 1 ~ 5

実施例 1、3、4、5、6 において、重合体溶液中に水を添加しない場合の比較を行なった。この結果を第 2 表にまとめた。なお製膜方法は、実施例 1 に準じた。

17

### 比較例 6 ~ 10

実施例 2、7、8、9、10 において、重合体溶液中に水を添加しない場合の比較を行なった。この結果を第 4 表にまとめた。なお製膜方法は、実施例 1 に準じた。

第 4 表

| 比較例 | PES<br>(部) | PEG     |     | NMP<br>(部) | 膜厚<br>( $\mu m$ ) | 最大孔径<br>( $\mu m$ ) | 平均孔径<br>( $\mu m$ ) | 空孔率<br>(%) | 透水速度<br>(ml/cm <sup>2</sup> ・min) |
|-----|------------|---------|-----|------------|-------------------|---------------------|---------------------|------------|-----------------------------------|
|     |            | 分子量     | (部) |            |                   |                     |                     |            |                                   |
| 6   | 10         | 600     | 15  | 75         | 100               | 0.3                 | 0.01                | 86.9       | 1.5                               |
| 7   | 10         | 6000    | 10  | 80         | 100               | 0.3                 | 0.01                | 86.9       | 0.8                               |
| 8   | 10         | 20000   | 10  | 80         | 100               | 0.1                 | 0.01                | 87.4       | 0.6                               |
| 9   | 10         | 100000  | 5   | 85         | 100               | 0.2                 | 0.01                | 87.8       | 1.1                               |
| 10  | 7          | 1000000 | 2   | 91         | 100               | 0.4                 | 0.1                 | 90.1       | 3.7                               |

上記実施例および比較例に示されている如く、本実施例によるものは、空孔率および透水速度が大きく、さらに開孔性の大きいものが得られる。

また凝固温度をかえること、(例えば 50℃)により孔径をかえることができる。(例えば 25℃のときの平均孔径が 0.5  $\mu m$  のものが、50℃では 0.8  $\mu m$  のものがえられる。)

### 第 2 表

| 比較例 | PS<br>(部) | PEG     |     | NMP<br>(部) | 膜厚<br>( $\mu m$ ) | 最大孔径<br>( $\mu m$ ) | 平均孔径<br>( $\mu m$ ) | 空孔率<br>(%) | 透水速度<br>(ml/cm <sup>2</sup> ・min) |
|-----|-----------|---------|-----|------------|-------------------|---------------------|---------------------|------------|-----------------------------------|
|     |           | 分子量     | (部) |            |                   |                     |                     |            |                                   |
| 1   | 10        | 600     | 15  | 75         | 100               | 0.4                 | 0.1                 | 86.7       | 3.2                               |
| 2   | 10        | 6000    | 10  | 80         | 100               | 0.3                 | 0.05                | 86.8       | 2.6                               |
| 3   | 10        | 20000   | 10  | 80         | 100               | 0.3                 | 0.05                | 87.0       | 2.4                               |
| 4   | 10        | 100000  | 5   | 85         | 100               | 0.3                 | 0.05                | 87.2       | 2.7                               |
| 5   | 7         | 1000000 | 2   | 91         | 100               | 0.6                 | 0.1                 | 90.8       | 4.8                               |

### 実施例 7 ~ 10

PES 微孔膜作製において用いる PEG の分子量の違いによる影響を検討した。製膜方法は実施例 1 に準じた。この結果を第 3 表にまとめた。

第 3 表

| 実施例 | PES<br>(部) | PEG     |     | 水<br>(部) | NMP<br>(部) | 膜厚<br>( $\mu m$ ) | 最大孔径<br>( $\mu m$ ) | 平均孔径<br>( $\mu m$ ) | 空孔率<br>(%) | 透水速度<br>(ml/cm <sup>2</sup> ・min) |
|-----|------------|---------|-----|----------|------------|-------------------|---------------------|---------------------|------------|-----------------------------------|
|     |            | 分子量     | (部) |          |            |                   |                     |                     |            |                                   |
| 2   | 10         | 600     | 15  | 8        | 67         | 100               | 1.1                 | 0.4                 | 88.8       | 6.8                               |
| 7   | 10         | 6000    | 10  | 8        | 72         | 100               | 1.0                 | 0.3                 | 89.1       | 5.2                               |
| 8   | 10         | 20000   | 10  | 8        | 72         | 100               | 0.6                 | 0.1                 | 89.1       | 3.4                               |
| 9   | 10         | 100000  | 5   | 8        | 77         | 100               | 0.8                 | 0.1                 | 90.6       | 4.2                               |
| 10  | 7          | 1000000 | 2   | 8        | 83         | 100               | 1.3                 | 0.6                 | 93.0       | 14.0                              |

18

またさらに、本発明において使用される重合体は上記の実施例のものに限定されるものでなく、他の重合体も同様に使用できる。但し、使用される重合体の種類に応じて溶媒を選択する必要がある。

特許出願人

日東電気工業株式会社

代表者 土方 三郎